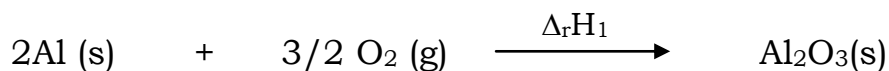


Filière SMP/SMC – S1 Thermochimie
Corrigé de la série 2

Exercice 1

1-



a-

	Al (s)	O ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (s)
t = 0	4	3	0
t _f	4 - 2ξ	3 - (3/2)ξ	ξ

$$\xi_{\max 1} = 2 \text{ mol}$$

b-

	Al (s)	O ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (s)
t = 0	2	3	0
t _f	2 - 2ξ	3 - (3/2)ξ	ξ

$$\xi_{\max 2} = 1 \text{ mol}$$

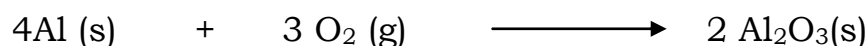
Al est le réactif limitant

c-

	Al (s)	O ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (s)
t = 0	4	3	2
t _f	4 - 2ξ	3 - (3/2)ξ	2 + ξ

$$\xi_{\max 3} = 2 \text{ mol}$$

2-



Avec les mêmes quantités initiales,

$$\xi'_{\max 1} = 1 \text{ mol}$$

$$\xi'_{\max 2} = 1/2 \text{ mol}$$

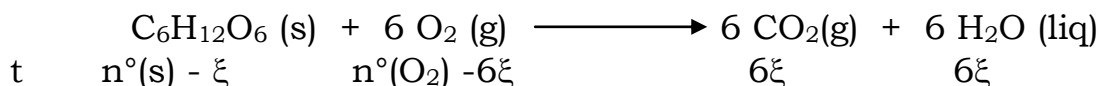
$$\xi'_{\max 3} = 1 \text{ mol}$$

Exercice 2 :

1- $U_{It} = C_{cal} \cdot \Delta T$

$C_{cal} = 641,187 \text{ JK}^{-1}$

2- a- La réaction de combustion :



b- $\xi_{\text{final}} = n^\circ(\text{s}) = 0,3212/180 = 1,784 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n(\text{O}_2) = 6\xi_{\text{final}} = 0,0107 \text{ mol}$

le volume d'oxygène est $V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)RT/P$

$P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298\text{K}$ donc $V(\text{O}_2) = 0,26 \text{ L}$

c- $Q_{\text{syst.réact}} + C_{cal} \cdot \Delta T' = 0$

($Q_{\text{syst.réact}}$: quantité de chaleur échangée par le système réactionnel)

$Q_{\text{syst.réact}} = - C_{cal} \cdot \Delta T' = - 641,187 \cdot 7,793 = -4996,77 \text{ J}$

d- $Q_{\text{syst.réact}} = \xi_{\text{final}} \cdot \Delta_c U^\circ$

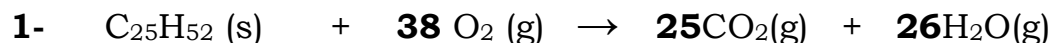
$\Delta_c U^\circ = - 2800,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($\Delta v_{\text{gaz}}=0$)

e- $\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ = - 2800,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($\Delta v_{\text{gaz}}=0$)

$\Delta_c H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s})$

$\Delta_f H^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s}) = - 1275,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 3



2- Méthode de combinaison de réactions :

$\Delta_c H^\circ = 13 \Delta H^\circ_a + 25 \Delta H^\circ_b - \Delta H^\circ_c + 26 \Delta H^\circ_d$

$\Delta_c H^\circ = -15284,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

A partir des enthalpies de formation:

$\Delta_c H^\circ = 25 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 26 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_{25}\text{H}_{52}, \text{s})$

$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta H^\circ_b$; $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{1}{2} \Delta H^\circ_a + \Delta H^\circ_d$; $\Delta_f H^\circ(\text{C}_{25}\text{H}_{52}, \text{s}) = \Delta H^\circ_c$

3- $\xi_{\text{max}} = n(\text{cire})$ $\xi_{\text{max}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$Q = \xi_{\text{max}} \cdot \Delta_c H^\circ$ **$Q = -214 \text{ kJ}$**

nb de moles nécessaires à la combustion: $n(\text{O}_2) = 38 \cdot \xi_{\text{max}}$

nb de moles d'air correspondant: $n(\text{air}) = n(\text{O}_2)/0,2$

$V(\text{air}) = n(\text{air}) \cdot R \cdot T / P$ **$V(\text{air}) = 65 \text{ L}$**

Exercice 4

1-

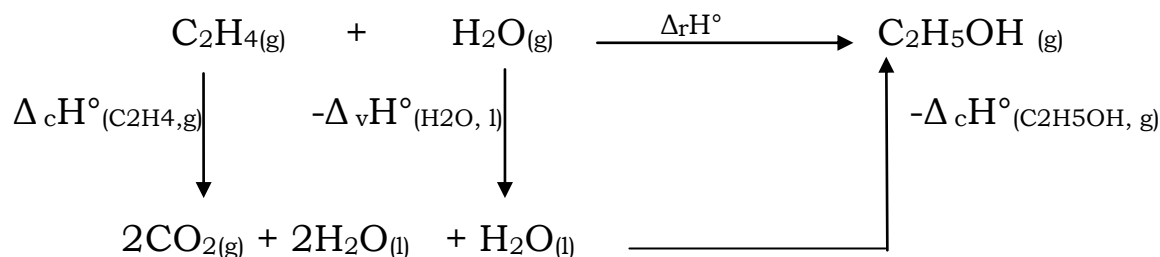
a- $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -45 \text{ kJ.mol}^{-1}$

b- $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_f H^\circ(\text{C-C}) + \Delta_f H^\circ(\text{C-O}) - \Delta_f H^\circ(\text{O-H}) - \Delta_f H^\circ(\text{C=C})$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -34 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2-



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta_v H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g})$$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -45,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3- La différence observée entre les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ calculées à partir des enthalpies de combustion et de formation et celle calculée à partir des enthalpies de liaisons est due aux valeurs non précises des enthalpies de liaisons données par les tables thermodynamiques et qui sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules.

Exercice 5

1- Réactions de combustion :



$$\Delta_c H^\circ_3 = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, \text{liq})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_c H^\circ_1$$

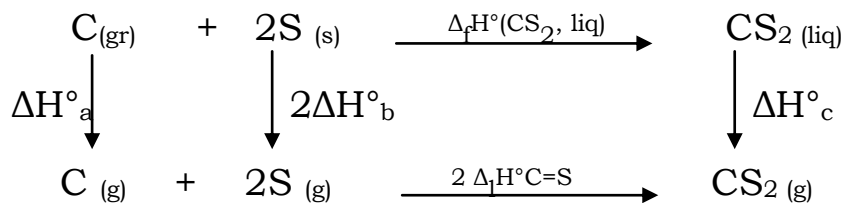
$$\Delta_f H^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) = \Delta_c H^\circ_2$$

$$\Delta_c H^\circ_3 = \Delta_c H^\circ_1 + 2\Delta_c H^\circ_2 - \Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, \text{liq})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, \text{liq}) = \Delta_c H^\circ_1 + 2\Delta_c H^\circ_2 - \Delta_c H^\circ_3$$

A.N. $\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, \text{liq}) = 87,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3-



$$\Delta_l H^\circ(\text{C=S}) = \frac{1}{2} (\Delta_f H^\circ(\text{CS}_2, \text{liq}) + \Delta H^\circ_c - \Delta H^\circ_a - 2\Delta H^\circ_b)$$

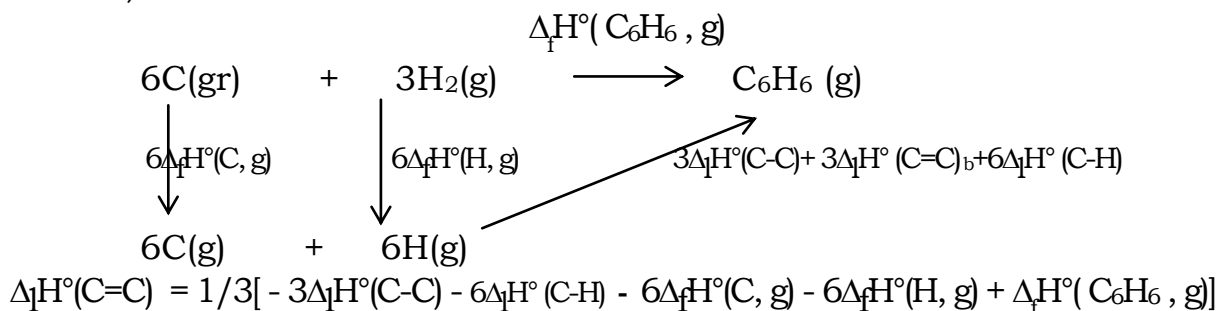
A.N.: $\Delta_l H^\circ(\text{C=S}) = -581,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 6

1- Déterminer la variation d'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) \quad \Delta_r H^\circ_{298} = -172,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2- $\Delta_f H^\circ(\text{C}=\text{C})_{\text{ben}}$: énergie de liaison C=C dans le benzène en supposant l'existence de 3 liaisons simples et 3 liaisons doubles (formule de Kékulé)



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}=\text{C})_{\text{ben}} = -664,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur absolue de cette énergie est anormalement élevée car les six liaisons dans le benzène sont équivalentes.

Dans le cas de liaisons équivalentes, on aura :

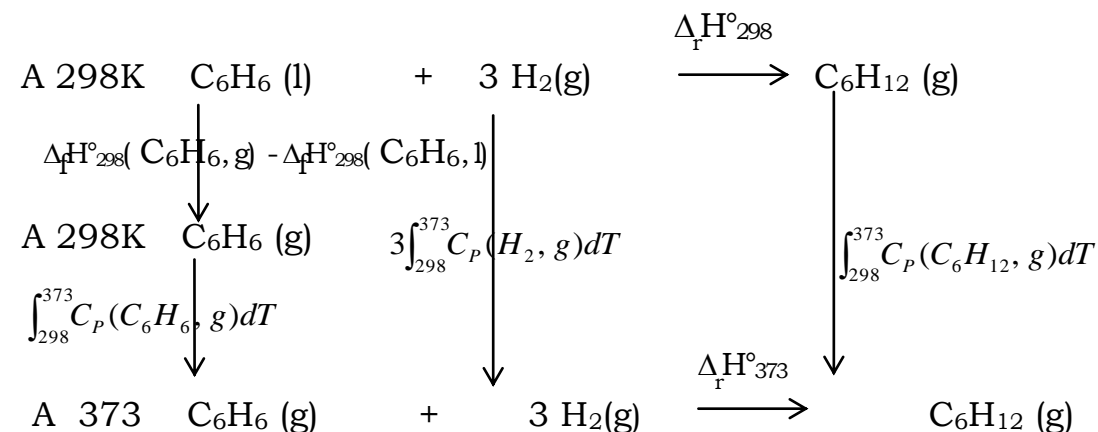
$$\Delta_f H^\circ(\text{C}=\text{C}) = 1/6[-6\Delta_f H^\circ(\text{C}-\text{H}) - 6\Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) - 6\Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g})]$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}=\text{C})_{\text{ben}} = -504,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$3-\Delta_f H^\circ(\text{C}=\text{C})_{\text{ben}} < \Delta_f H^\circ(\text{C}=\text{C})_{\text{éth}}$$

La liaison entre carbones dans le benzène est plus stable que celle dans l'éthylène à cause de l'énergie de résonance.

4-



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ_{373} &= \Delta_r H^\circ_{298} - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) - \int_{298}^{373} C_p(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g})dT \\
 &\quad - 3\int_{298}^{373} C_p(\text{H}_2, \text{g})dT + \int_{298}^{373} C_p(\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{g})dT
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r H^\circ_{373} = -206 - 57.10^{-3}(373-298) - 3,3.10^{-6}(373^2-298^2)$$

$$\Delta_r H^\circ_{373} = -210,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$